Дискретна и селективна апсорпција у молекулским кристалним нанофилмовима

Јован П. Шетрајчић, Синиша М. Вученовић, Ана Ј. Шетрајчић–Томић

Апстракт — Формулисали смо микроскопску теорију оптичких својстава ултратанких молекулских кристалних структура ограничених двема површима. Излагање оваквих нанофилмова спољашњим електромагнетним пољима резултира стварањем екситона – али другачијих од оних у одговарајућој балк-структури. Екситонска стања рачуната су методом двовременских и температурски зависних Гринових функција. Показано је да се у филмовима могу јавити две врсте оптичких побуђења: балк и површинска екситонска стања. Закон дисперзије енергије екситона показује дискретно понашање са не-нултим вредностима. Анализа диелектричних својстава ових кристалних наносистема показује да пермитивност јако зависи од дебљине филма и вредности граничних параметара, дакле као последица квантно-димензионог и конфајмент ефеката. Поред тога, пермитивност показује веома уску и дискретну зависност од фреквенције спољашњег електромагнетног поља, што је последица и резонантних и поменутих граничних ефеката. Посебно су и детаљно истражени утицаји граничних услова на апсорпционе карактеристике ових наноструктура. Анализе су показале да се апсорпциона зона у блиској ИЦ области код балк кристала своди на свега неколико дискретних апсорпционих пикова у ултратанким филмовима исте кристалографске грађе.

Къучне речи — Танки филм; Френкелови екситони; Гринове функције; пермитивност; индекс апсорпције.

I. Увод

Апсорпција фотона у диелектричној чврстој структури може довести до хибридних побуђења – Френкелових екситона, који су одговорни за оптичке карактеристике органских кристала [1]. Ултратанки органски (диелектрични) филмови су од потенцијалног значаја за будућа електронска једињења и оптичке уређаје и они су у фокусу актуелних и интензивних студија [2]. Теоријска проучавања квази-дводимензионих екситонских система постала су прилично интензивна, посебно у примени заштитног ефекта. Електронске компоненте се данас користе у екстремним физичким условима и у том смислу, ултратанки диелектрични кристални филмови могу се користити као површински слојеви за заштиту електронских компоненти [3,4].

Јован П. Шетрајчић – Академија наука и умјетности Републике Српске, Република Српска – БиХ, Бана др Т. Лазаревића 1, 78000 Бања Лука, Република Српска – БиХ (e-mail: jovan.setrajcicr@gmail.com).

Лука, Република Српска – БиХ (e-mail: jovan.setrajcier@gmail.com). Siniša M. Vučenović – ²Универзитет у Бањој Луци, Природноматематички факултет, Др М.Стојановића 2, 78000 Бања Лука, Република Српска – БиХ а (e-mail: <u>sinisa.vucenovic@pmf.unibl.org</u>).

Ана J. Шетрајчић-Томић – Апотекарска установа Мелем, 21230 Жабаљ, Војводина – Србија (e-mail: сетрајциц.a@gmail.com).

У нашим претходним радовима [5,6] истраживали смо својства ултратанких диелектричних филмова (који нису били дебљи од десетак атомских равни) користећи посебно прилагођену методу (Гринове функције) за ове веома дискретне кристалне структуре. Проучавамо физичке карактеристике основне ултратанких молекуласких кристалних филмова и може се видети да суштинска својства ових система настају пертурбационим условима који се јављају на и унутар њихових граничних површи [7–9]. Показали смо утицај сваког граничног параметра (има их пет) и на микроскопска (енергетски спектри и стања) и на макроскопска својства (пермитивност). Такође смо пронашли услове за појаву локализованих (Таммових) стања на граничним подручјима и у граничним равнима нанофилма. Сада смо нашли да присуство граница са граничним параметрима доводи до дискретизације и селективности апсорпције упадног електромагнетног зрачења.

Истраживања екситонског одзива ултратанког филма на спољашњу електромагнетну побуду су тема овог рада: теоријска истраживања су спроведена полазећи од стандардног израза за ефективни екситонски хамилтонијан [1–4]:

$$H_{\rm ex} = \sum_{\bar{n}} \Delta_{\bar{n}} P_{\bar{n}}^{+} P_{\bar{n}} + \sum_{\bar{n},\bar{m}} X_{\bar{n}\bar{m}} P_{\bar{n}}^{+} P_{\bar{m}} + \sum_{\bar{n},\bar{m}} Y_{\bar{n}\bar{m}} P_{\bar{n}}^{+} P_{\bar{n}} P_{\bar{n}}^{+} P_{\bar{n}} P_{\bar{m}}^{+} P_{\bar{n}} , \qquad (1)$$

где су $P_{\vec{n}}^+$ и $P_{\vec{n}}$ креациони и анихилациони Паулиоператори екситона на чвору \vec{n} кристалне решетке, $\Delta_{\vec{n}}$ је енергија изолованог ексцитона на том месту, док су $X_{\vec{n}\vec{m}}$ и $Y_{\vec{n}\vec{m}}$ матрични елементи дипол-дипол интеракције који описују енергију преноса екситона са места \vec{n} на \vec{m} . За ниске концентрације екситона [1–4], у хармонској (Бозе) апроксимацији [10], и апроксимацији најближих суседа (јер се орбитале преклапају само за суседне молекуле), добијамо:

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta_{\vec{n}} B_{\vec{n}}^{+} B_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n},\vec{\lambda}} X_{\vec{n}\vec{\lambda}} B_{\vec{n}}^{+} B_{\vec{n}+\vec{\lambda}}, \qquad (2)$$

где $B_{\vec{n}}^+$ и $B_{\vec{n}}$ су креациони и анихилациони Бозеоператори екситона на чвору \vec{n} кристалне решетке и $X_{\vec{n}\vec{\lambda}} >> Y_{\vec{n}\vec{\lambda}}$ су матрични елементи енергије екситонског трансфера од чвора \vec{n} до најближег суседног чвора који је померен за $\vec{\lambda}$.

И

II. МОДЕЛ И МЕТОД ИСТРАЖИВАЊА

Пошто је већина добро контролисаних ултратанких кристалних филмова направљена допирањем масивних узорака [11,12], нанофилм се формира унутар неке матрице (балк структуре). У овом случају, гранични параметри филма не могу бити независни или различити један од другог. Због тога имамо модел симетричног нанофилма (у литератури се назива "исечене" структуре, слика 1) чији се параметри мењају у следећим границама:

$$\Delta_{\bar{n}} \equiv \Delta \left[1 + d \left(\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N} \right) \right];$$

$$X_{\bar{n},\bar{n}+\bar{\lambda}} \equiv X \left[1 + x \left(\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N-1} \right) \right];$$

$$X_{\bar{n},\bar{n}-\bar{\lambda}} \equiv X \left[1 + x \left(\delta_{n_z,1} + \delta_{n_z,N} \right) \right]$$
(3)

где параметар $d \in [-0,2; +0,2]$ дефинише пертурбацију на месту граничних области, а параметар $x \in [-0,99; +2,0]$ представља пертурбацију преноса унутар граничних равни, дуж *z*-осе и $n_z = 0, 1, 2, ..., N$.



Сл. 1: а) Шематски приказ симетричног прављења филма b) Наш модел таквог екситонског филма са граничном пертурбацијом

Теоријска анализа је дата методом Гринових функција [1,4–9]. Посматрамо Гринову функцију (ГФ): $G_{\bar{n}\bar{m}}(t) = \left\langle \left\langle B_{\bar{n}}(t) \middle| B_{\bar{m}}^{+}(0) \right\rangle \right\rangle \equiv \Theta(t) \left\langle \left[B_{\bar{n}}(t), B_{\bar{m}}^{+}(0) \right] \right\rangle$, која задовољава једначину кретања:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\bar{n}\bar{m}}(t) = i\hbar \delta(t) \langle \left[B_{\bar{n}}(t), B_{\bar{m}}^{+}(0) \right] \rangle + \\ + \Theta(t) \langle \left[\left[B_{\bar{n}}(t), H \right], B_{\bar{m}}^{+}(0) \right] \rangle.$$
(4)

Након развијања и израчунавања комутатора [13], у апроксимацији најближег суседа добија се следећи облик:

$$i\hbar\frac{d}{dt}G_{\vec{n}\vec{\lambda}}(t) = i\hbar\delta(t)\delta_{\vec{n},\vec{n}+\vec{\lambda}} + \Delta_{\vec{n}}G_{\vec{n}\vec{\lambda}}(t) + \sum_{\vec{l}}X_{\vec{n}\vec{l}}G_{\vec{l}\vec{\lambda}}(t).$$
(5)

Имајући у виду изразе за хамилтонијан (2), граничне услове (3) и једначину кретања (5), можемо извести систем од N + 1 нехомогену алгебарско-диференцну једначину за ГФ (за детаље видети у [4]) у облику:

$$G_{n_{z},m_{z}}\left[\rho - \frac{\Delta}{|X|}d\left(\delta_{n_{z},0} + \delta_{n_{z},N}\right)\right] + G_{n_{z}+1,m_{z}}\left[1 + x\left(\delta_{n_{z},0} + \delta_{n_{z},N-1}\right)\right] + G_{n_{z}+1,m_{z}}\left[1 + x\left(\delta_{n_{z},1} + \delta_{n_{z},N}\right)\right] = \frac{i\hbar}{2\pi|X|}\delta_{n_{z},m_{z}},$$
(6)

где је

$$\rho = \frac{\hbar\omega - \Delta}{|X|} + F_{xy}; \quad F_{xy} \equiv 2\left(\cos ak_x + \cos ak_y\right). \tag{7}$$

Систем једначина (6) има N+1 решење за тражене Г Φ у следећем облику:

$$G_{n_{z}} \equiv G_{n_{z},m_{z}} = -\frac{i\hbar}{2\pi|X|} \sum_{\nu=1}^{N+1} \frac{g_{n_{z}}(\rho_{\nu})}{\rho - \rho_{\nu}},$$
(8)

где $g_{n_z}(\rho_v)$ представљају спектралне тежине (вероватноће) могуће појаве вредности (стања):

$$\sum_{n_z=0}^{N} g_{n_z}^{\nu} = 1; \quad \sum_{\nu=0}^{N+1} g_{n_z}^{\nu} = 1; \quad \sum_{n_z=0}^{N} \sum_{\nu=1}^{N+1} g_{n_z}^{\nu} = N+1$$

$$\rho_{\nu} \equiv \frac{\hbar \omega_{\nu} - \Delta}{|X|}; \quad \nu = 1, 2, 3, \quad \dots \quad , N+1$$
(9)

су полови ГФ, односно корени детерминанте система једначина (6) представља редуковану и бездимензиону енергију екситона. Проналажење ових корена своди се на налажење нула детерминанте система једначина (6). Детерминанта и њене нуле зависе од три параметра: N (тј. дебљина ултратанког филма L = N a), затим d и x (тј. параметара граничних пертурбација екситонског система), тј.

$$Det \equiv Det_{N,d,x}(\rho_{\nu}) = 0 \implies \rho_{\nu} = \rho_{\nu}(d,x);$$
(10)
$$\nu = 1, 2, 3, \dots, N+1.$$

У овом раду смо одлучили да изучимо потенцијал најтањег модела ултратанког филма, а то је филм са два слоја (N = 2) или са три кристалографске равни – две граничне (за $n_z = 0$ и за $n_z = 2$) као као и један у средини филма (за $n_z = 1$). Разлог за овакав избор је што је данас технолошки и технички могуће произвести практично готово једноатомне структуре на површинама или подлогама [3,4,12]. С друге стране, у претходном раду [14] смо истражили енергетске спектре и могућа екситонска стања у овим наноструктурама, као и зависност његове перпендикуларне пермитивности од електромагнетног фреквенције спољашњег поља. Пронашли смо и услове за настанак локализованих стања (критичне вредности параметара d и x) и за појаву три резонантне пермитивне линије у блиској ИЦ области. У овом раду желимо да пронађемо како се све ово одражава на апсорпционе карактеристике ултратанког филма, јер су они најважнији у молекулском кристалном систему који имају тенденцију да буду бољи луминофори [15,16].

III. ОПТИЧКЕ ОСОБИНЕ ЕКСИТОНСКОГ НАНОФИЛМА

Дакле, на овај начин се одређују мултиполне Гринове функције, па можемо прећи на израчунавање макроскопских карактеристика посматраног молекуларног филма. У дефиницији динамичке пермитивности филма користићемо општи израз [1,4], прилагођен дискретним и снажно просторно ограниченим структурама:

$$\varepsilon_{n_z}^{-1}(\omega) = 1 - 2\pi i S \left[G_{n_z}(\omega) + G_{n_z}(-\omega) \right], \tag{11}$$

где је *S* параметар који одговара спољашњој енергији пертурбације и структури система [1,11]. Након сређивања добијамо:

$$\varepsilon_{n_{z}}(\omega) = \left\{ 1 + \frac{2\hbar S}{|X|} \sum_{\nu=1}^{N+1} g_{n_{z}}^{\nu} \frac{\frac{\Delta}{|X|} + F_{xy} - \rho_{\nu}}{\left(\frac{\hbar\omega}{|X|}\right)^{2} - \left(\frac{\Delta}{|X|} + F_{xy} - \rho_{\nu}\right)^{2}} \right\}^{-1} . (12)$$

Овај израз представља зависност релативне динамичке пермитивности од фреквенције иницијалне електромагнетне побуде, односно диелектричне реакције посматраног симетричног молекулског филма на спољашњу електромагнетну пертурбацију.

У нашим претходним радовима [7–9,14] показали смо ову зависност и детаљно анализирали утицај вредности граничних параметара d и x на ширину и положај апсорпционе зоне – која обухвата резонантне линије пермитивности (када $\varepsilon_{n_z}(\omega_r^v) \rightarrow \pm \infty; v = 1, 2, 3, ..., N$). У циљу наставка наших истраживања из ове области овде смо потражили и анализирали оптичка, односно апсорпциона својстава диелектричних нанофилмова.

Индекси преламања (*n*) и апсорпције (κ) у литератури [17–19] се обично дефинишу везом са пермитивности: $\sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa$. Уводећи комплексну фреквенцију: $\omega \rightarrow \omega + i\upsilon$, у изразу за пермитивност (12), добијамо комплексну пермитивност: $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, где су: $\varepsilon' = \varepsilon'(n_z) = \operatorname{Re}\{\varepsilon\}$ и $\varepsilon'' \equiv \varepsilon''(n_z) = \operatorname{Im}\{\varepsilon\}$. На основу овога можемо наћи израз за индекс апсорпције у облику:

$$\kappa_{n_{z}}(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^{2}} - 1 \right]}.$$
 (13)

Из овога и израза (12) може се видети да динамичке индекс апсорпције, као и пермитивност, зависи од положаја слоја филма (n_z) као и од величине пертурбационих параметара.

Нумеричким прорачунима можемо анализирати понашање индекса апсорпције на некој равни и у зависности о вредности граничних параметара. На графицима са слика 2 – 5 приказана је зависност динамичког индекса апсорпције од редуковане енергије спољашњег електромагнетног зрачења за симетрични двослојни филм, као и њихова попречна дистрибуција – окомито на филм (дуж $n_z = 0, 1, 2,$ тј. N = 2). Ове бројке/графици добијени су нумеричким прорачунима за одабране скупове елементарних и граничних параметара посматране молекуларне структуре филма: $\Delta/|X| = 50; d = -0,2; 0,0; 0,1 и 0,2 и за x$ = -0,5; 0,0; 0,1; 1,5. Минимални број атомских равни окомитих на *z*-осу у нашем моделу је 3 (N = 2):

(а) – (лева) граничне равни: $m \equiv n_z = 0$ и 2;

(b) – (десно) централна унутрашња раван:: $m \equiv n_z = 1$.

Број резонантних пикова директно зависи од ширине филма, односно од броја слојева N. Опште правило је да се број резонантних пикова смањује унутар слојева филма, иако се утицајем параметара пертурбације d и x то правило може нарушити. и у том случају је број пикова N+ 1, са могућношћу избледења неких резонантних пикова. Ширина резонантних пикова зависи директно од спектралних тежина за одговарајућа ексцитонска стања на сваком слоју филма. Нема резонанце када су спектралне тежине (или теже) нула.



Сл. 3: Динамички индекс двослојног филма за вредности граничних параметара: x = 0,0 и d = -0,2; 0,0; 0,1;

0,0



Сл. 4: Динамички индекс двослојног филма за вредности граничних параметара: x = 1, 0 и d = -0,2; 0,0; 0,1;



Сл. 5: Динамички индекс двослојног филма за вредности граничних параметара: x=2,0 и $d=-0,2;\,0,0;\,0,1;\,0,2$

Ови графици показују појаву резонантних пикова, чији број и расподела у великој мери зависе од граничних пертурбационих параметара. Повећањем вредности параметра *х* енергетска зона резонанције се шири, док се смањивањем испод нуле зона резонанције значајно сужава. Повећањем или смањењем вредности параметра *d*, зона резонанције се помера ка вишим или нижим енергијама, респективно. Сви ови ефекти пертурбације су значајни само на првом (тј. последњем) слоју филма, односно на граничним површима филма.

Утицај промене параметра x је приказан на свим сликама: када је трансфер екситона у граничним слојевима упола мањи у односу на балковки (сл. 2), онда када нема промене преноса (идеалан филм: x = 0,0, cл. 3), онда за два пута већи гранични пренос (x = +1,0, cл. 4), све до случаја када је тај пренос утростручен (x = +2,0, сл. 5). На свакој од ове четири слике приказани су утицаји промене вредности параметра d (у распону од случаја када је овај параметар снижен за 20 %, преко случаја када је вредност параметра *d* непромењена у поређењу са балкслучајем, до случајева када је овај параметар повећан за 10 % и 20 % у чвору граничне области филма), док су вредности параметра х фиксне. Свака слика има 8 графика: четири на левој страни – које приказују положаје апсорпционих врхова на граничној равни филма, док четири графика са десне стране приказују положаје врхова апсорпције у унутрашњој равни филма. На свакој слици ордината има релативне вредности индекса апсорпције (у поређењу са балковским вредностима), док апсциса има бездимензионе вредности фреквенција спољашњег електромагнетног поља (детаљно дефинисане у раду [14]).

Највећи ефекат промене види се на првом и последњем слоју (леви график на горњој и доњој слици) са највећом пертурбацијом, када се зона апсорпционих пикова шири ка вишим енергијама и где пикови заузимају највећи део диелектричног одзива, који је померен ка вишим енергијама. Индекс апсорпције кроз централну решеткину раван (сви графици са десне стране) има придружена балковска својства и утицаји граничних услова су смањени.

Из графика се може уочити да пертурбација од (20 %) d даје значајан диелектрични одговор на спољашње електромагнетно поље само на граничним равнима, односно на горњој и доњој граничној површи филма. Унутар филма тај одговор слаби, види се да за $m \ge 1$, даља зависност остаје иста. Повећањем *d*, помера врх резонанције ка вишим енергијама. Из истих графика такође се може видети да позитивна пертурбација параметра х шири зону пикова и смањује унутрашње пикове на првом - граничном слоју. Спољашњи врхови нестају на унутрашњим (централним) слојевима. ca симетријом простора добијамо Последично симетричну ситуацију за дистрибуцију пикова.

IV. Закључак

Резултати ових анализа су показали значајне разлике у диелектричном одзиву екситона између балковских и

ултратанких филм структура. То није искључива последица квантно-димензионог ефеката, јер је и утицај измењених граничних параметара такође висок.

Индекс апсорпције нанофилма показује јединствена својства, односно присуство дискретних резонантних апсорпционих пикова при тачно одређеним енергијама (фреквенцијама) спољашњег електромагнетног поља, чији број и дистрибуција зависе од броја слоја у филму и од вредности пертурбационих параметара. Ова својства дају предност филмовима у односу на балк структуре (чији је индекс апсорпције континуиалан у одређеном енергијском опсегу у блиској УЦ области), јер се у овом случају филмови могу користити као врста филтера спољашњег зрачења. Карактеристични резонантни пикови се јављају у зависности индекса апсорпције ултратанког филма од фреквенције спољашњег електромагнетног поља. Ширина пикова се повећава са повећањем спектралних тежина екситона и постоји могућност да се манипулише диелектричним одговором филма уз одговарајући избор параметара граничне пертурбације.

Сви пикови су у инфрацрвеном подручју и одговорни су за апсорпцију одговарајућих спољашњих електромагнетних фреквенција. То значи да се појављује дискретна и селективна апсорпција.

Овај резултат се може објаснити експерименталним чињеницама у вези са резонантним оптичким пиковима у сличним молекулским слојевитим наноструктурама. ово је евидентирано у хемијским једињењима перилена [20-23] и објашњено резонантним ефектима на одређеним незаузетим нивоима. Монографија [24] обједињује већину теорија из ове области са многим експерименталним илустрацијама које садрже молекулске структуре са неколико монослојева. Посебно се разма-трају својства екситона на границама површински локали-зованих (Тамових) стања и у присуству прелазних – граничних слојева. У радовима [24-26] даје се мултидисциплинарни преглед битних својстава екситона у сложеним наноматеријалима. Спектроскопија открива детаље њихових побуђених колективних стања – енергије везивања, интеракцију измене, те динамику екситона, као последице конфајнмент ефеката. У радовима [24,27] детаљно се разматрају теоријски аспекти оптичких особина у хибридним – диелектричним и полупроводничким екситонским нано-системима. Предвиђа се да ће ове или овакве структуре бити средство за интеграцију пожељних атрибута хибридних нано и балк структура у креирању материјала који се лако обрађују и имају специјалне особине, нпр. антикорозивне. Посебно су занимљиви прегледи истраживања сумирани на престижној радионици [28] где су изнети упредни резултати експеримената и теоријских анализа оптоелектронских и фото-стимулишућих процеса и карактеристика адекватних наноструктура: напредовање описаних експерименталних техника са временским решењима [29] снажно захтева да се истовремено унапреде теоријски и прецизно рачунарски приступи за моделовање одговарајућих процеса и разумеју динамику носиоца неаелектрисања и повезане прелазне појаве на фундаменталном нивоу, а ради могућности практичне припреме [30].

Сви неведени ефекти повезани су и манифестују се уском оптичком апсорпцијом у блиском инфрацрвеном опсегу. Добро слагање у резонантној апсорпцији може се приписати и једино објаснити присуством граничних услова и квантно димензионих ефеката (заједно: конфајнмент ефектима. Неке разлике у профилу апсорпционих линија јављају се јер смо у нашем раду посматрали само електронске спектралне линије, занемарујући осцилаторне и ротационе доприносе. Напредак временски експерименталних техника, потребних за детаљно разумевање динамике носиоца наелектисања, захтева одговарајући напредак у теоријским приступима. Примене на нове материјале у нанодимензији је у сталном нарастању и настајању, који на крају доводе до бржих, ефикаснијих и минијатуризованих уређаја, а представљају вишеструке теоријске изазове. Моделирање добијених експерименталних података постаје главни циљ теоретичара и насушна апликативна потреба.

ZAHVALNICA

Овај рад је финанскијски подржан од стране Министарства за научнотехнолошки развој, високо образовање и информационо друштво Републике Српске (Пројекти бр. 19.032/961-36/19 и 19.032/961-42/19).

LITERATURA

- V.M.Agranovich, V.L.Ginzburg: Crystal optics with Space Dispersion Theory of Excitons, *Nauka*, Moskwa 1979. (in Russian)
- [2] M.Combescot, W.Pogosov, Phys. Rev. B 77 (2008), p. 085206.
- [3] D.B.Balagurov and G.C.La Rocca, V.M.Agranovich, arXiv:condmat/0302312 vol.15, Feb 2003.
- [4] J.P.Šetrajčić: Adequate Determination of Micro and Macro Properties of Optical Nano-Crystals, *Opto-Electron.Rev.* 25/4, 303–310 (2017). doi: <u>https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.08.003.</u>
- [5] S.M.Vučenović, et al, Permittivity in Molecular Nanofilms, Proceedings Materials Research Society Spring '07 Conference; Symposium DD: Low-Dimensional Materials – Synthesis, Assembly, Property Scaling, and Modeling, D8-29 (2007), p.1.
- [6] S.M.Vučenović, D.Rodić, J.P.Šetrajčić, Preferences for Nano-Delivery Optocal Multilayer Core-Shell Model, pp.101, ISBN: 978-613-4-94013-9LAP Lambert Academ.Publ., Saarbrücken (Germany) 2018.
- [7] V.D.Sajfert, J.P.Šetrajčić, Application of Green's Functions and Difference Equations In Theoretical Analyses of Nanostructures, In: "Series on the Foundations of Natural Science and Technology", ISSN: 2010-1961, Eds. C. Politis, W. Schommers and E. Meletis, Vol. 15: "Topics in Nanoscience, Part I: Basic Views, Complex Nanosystems: Typical Results and Future", ISBN 978-981-124-267-0, Ed. W. Schommers, Ch. 7, pp. 311-412; World Scientific, Singapore 2022; doi: 10.1142/12419-vol1.
- [8] S.M.Vučenović i J.P.Šetrajčić, Fizičke specifičnosti materijala i optička pobuđenja u nanomaterijalima, ISBN 978-99955-21-37-0, 2 dela, 11+2 gl. 134str. PMF, Banja Luka 2014.
- [9] I.J.Šetrajčić, D.Rodić, J.P.Šetrajčić, Optical Properties of Layers of Symmetric Molecular Nanofilms, *J.Opt.* 44/1, 1–6 (2015); doi: 10.1007/s12596-014-0231-8.
- [10] V.M.Agranovich, B.S.Tosich, ZhETF 53 (1967), p.149.
- [11] S.G.Davison, M.Steslicka: Basic Theory of Surface States, Oxford, Clarendon 1996.
- [12] Light Scattering and Nanoscale Surface Roughness, Ed. A.A. Maradudin, In: Nanostructure Science and Technology, Ed. D. J.Lockwood, *Springer*, New York 2007.
- [13] P.A.M.Dirac: The Principles of Quantum Mechanics 4th ed., Oxford Univ. Press, Oxford – New York 1982, ISBN 10: 0198520115, p. 111.

- [14] S.S.Pelemiš, J.P.Šetrajčić, B.Markoski, N.V.Delić, S.M.Vučenović, J.Comput. Theor. Nanosci. 6/7 (2009), pp. 1474-1477.
- [15] F.Duan, J.Guojin: Introduction to Condensed Matter Physics, Vol. 1, World Scientific, Singapore 2005, ISBN-10: 981256070X.
- [16] Luminescence From Theory to Applications, Ed. C.R.Ronda, Wiley, Weinheim 2008, Ch. 1, ISBN: 978-3-527-31402-7.
- [17] G.Mahan: Many Particle Physics, Plenum Press, New York 1990.
- [18] G.Rickayzen: Green's Functions and Condensed Matter, *Academic Press*, London 1980.
- [19] I.E.Dzyaloshinski, L.P.Pitaevski, ZhETF 36 (1959), p.1797.
- [20] I.D.Vragović, J.P.Šetrajčić, R.Scholz, *Eur. Phys. J.* B 66 (2008), pp.185-190.
- [21] R.Schuster, M.Knupher, H.Berger, *Phys.Rev.Lett.* 98 (2007), p. 037402.
 [22] C.Hippius, I.H.M.van Stokkum, M.Gsalnger, M.M.Groeneveld,
- R.M.Williams, F.Würthner, J.Phys.Chem. C 112 (2008), p. 2476.
 [23] Y.P. Piryatinski, et al, Mixing of Excitons in Nanostructures Based on a Perylene Dye with CdTe Quantum Dots, *Materials* 16, 552, 2023. doi:
- 10.3390/ma16020552

 [24]
 V.M. Agranovich: Excitations in Organic Solids, ISBN: 978-019-9-2344-17, Chs. 9, 12, 13, pp. 246-265, 325–409, University Press, Oxford 2008. doi: 10.1093/acprof:oso/9780199234417.001.0001
- [25] G.D. Scholes, G. Rumbles, Excitons in nanoscale systems, *Nat. Mater.* 5(9): 683-96, 2006. doi: <u>10.1038/nmat1710</u>.
- [26] V.P. Dzyuba, et al, Indirect Excitons and Polarization of Dielectric Nanoparticles, J. Phys. Chem. C 123/42, 26031–26035, 2019. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b08892.
- [27] E. Runge, R. Zimmermann, Optical properties of localized excitons in nanostructures: Theoretical aspects, In: Kramer, B. (eds) Advances in Solid State Physics 38. Springer, Berlin, Heidelberg 2007. ISBN: 978-3-540-44558-6, doi: 10.1007/BFb0107622
- [28] T. Frauenheim, et al, Flagship Workshop: Charge carrier dynamics in nanostructures: optoelectronic and photo-stimulated processes, October 9 – 13, 2017, University of Bremen. <u>https://www.cecam.org/workshopdetails/282</u>
- [29] E.A.A. Pogna, et al. Electrically Tunable Nonequilibrium Optical Response of Graphene, ACS Nano 116/3, 3613-3624 (2022). doi: 10.1021/acsnano.1c04937
- [30] S.M. Falke, et al. Coherent ultrafast charge transfer in an organic photovoltaic blend, *Science* 344/6187, 1001-1005 (2014). doi: <u>10.1126/science.1249771</u>

ABSTRACT

We have formulated a microscopic theory of the optical properties of ultrathin molecular crystal structures bounded by two surfaces. Exposure of such nanofilm to external electromagnetic fields results in the creation of excitons - but different from those in the corresponding bulk structure. Exciton states were calculated using the method of two-time and temperature-dependent Green's functions. It is shown that two types of optical excitations can occur in films: bulk and surface exciton states. The exciton energy dispersion law shows a discrete behavior with non-zero values. The analysis of the dielectric properties of these crystalline nanosystems shows that the permittivity strongly depends on the thickness of the film and the value of the boundary parameters, thus as a consequence of quantum-dimensional and confinement effects. In addition, the permittivity shows a very narrow and discrete dependence on the frequency of the external electromagnetic field, which is a consequence of both resonant and mentioned boundary effects. The influences of the boundary conditions on the absorption characteristics of these nanostructures were investigated in detail. Analyzes have shown that the absorption zone in the near IR region of bulk crystals is reduced to only a few discrete absorption peaks in ultrathin films of the same crystallographic composition.

Discrete and Selective Absorption in Molecular Crystalline Nanofilms

Jovan P. Šetrajčić, Siniša M. Vučenović, Ana J. Šetrajčić–Tomić